

**METHOD FOR PREDICTING ELECTRON STATE OF COMPOUND
HAVING STRUCTURAL DEFECT**

Patent Number: JP8044701
Publication date: 1996-02-16
Inventor(s): ADACHI HIROHIKO; others: 03
Applicant(s):: HIROHIKO ADACHI; others: 01
Requested Patent: ☐ JP8044701
Application Number: JP19940181667 19940802
Priority Number(s):
IPC Classification: G06F17/00 ; G01N21/00
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To precisely find the electron state of the compound having complicated crystal structure in a short time.

CONSTITUTION: An object substance is selected first (S101) and the crystal structure of the object compound is assumed (S102). A cluster model on which the crystal structure assumed in S102 is reflected is composed of tens of atoms (S103) and point charges which satisfy a Madelung potential in unit gratings of crystal are substituted for the part other than the constituted cluster model to generate a virtual molecule (S104). As for the virtual molecule generated in S104, the electron state of the virtual molecule in the Madelung potential that the respective arranged point charges generate is calculated by using a molecular orbital method (S105).

Data supplied from the esp@cenet database - I2

BEST AVAILABLE COPY

(日本国特許庁 (JP))

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-44701

(43) 公開日 平成8年(1996)2月16日

(51) Int.Cl.⁸

G 0 6 F 17/00

G 0 1 N 21/00

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

9069-5L

G 0 6 F 15/ 20

D

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平6-181667

(22) 出願日 平成6年(1994)8月2日

(71) 出願人 594130798

足立 裕彦

京都府京都市左京区北白川下池田町18番地の1

(71) 出願人 000003997

日産自動車株式会社

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地

(72) 発明者 足立 裕彦

京都府京都市左京区北白川下池田町18番地の1

(74) 代理人 弁理士 酒井 宏明

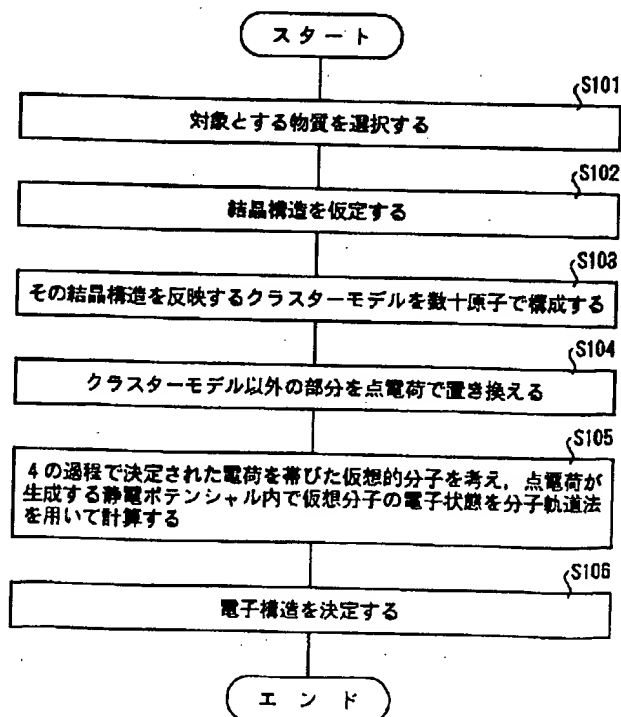
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 構造欠陥を有した化合物の電子状態予測方法

(57) 【要約】

【目的】 複雑な結晶構造を有する化合物の電子状態を短時間で精度よく求める。

【構成】 先ず、対象となる物質を選択し (S101)、対象となる化合物の結晶構造を仮定する (S102)。次に、S102で仮定した結晶構造を反映するクラスターモデルを数十原子で構成し (S103)、構成したクラスターモデル以外の部分を結晶の単位格子内でのマーデルングポテンシャルを満足する点電荷で置き換えて仮想分子を作成する (S104)。S104で作成した仮想分子において、配置された各点電荷が生成するマーデルングポテンシャル内での仮想分子の電子状態を分子軌道法を用いて計算する (S105)。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 複数種類の元素で構成され、かつ、構造欠陥を有した化合物の電子状態を、分子軌道法を用いたクラスター計算で求める構造欠陥を有した化合物の電子状態予測方法において、前記化合物の構造欠陥部を電荷に置き換えて配置した仮定電荷と前記仮定電荷によって変化する他の構成原子の電荷との両方によって形成される静電場を取り入れた分子軌道法を用いて電子状態を計算することを特徴とする構造欠陥を有した化合物の電子状態予測方法。

【請求項2】 複数種類の元素で構成され、かつ、構造欠陥を有した化合物の電子状態を、分子軌道法を用いたクラスター計算で求める構造欠陥を有した化合物の電子状態予測方法において、対象となる化合物の結晶構造を仮定する第1の工程と、前記仮定した結晶構造を反映するクラスターモデルを数十原子で構成する第2の工程と、前記クラスターモデル以外の部分を結晶の単位格子内でのマデルングポテンシャルを満足する点電荷で置き換えて仮想分子を作成する第3の工程と、前記第3の工程で作成した仮想分子において、配置された各点電荷が生成するマデルングポテンシャル内での仮想分子の電子状態を分子軌道法を用いて計算する第4の工程とを有することを特徴とする構造欠陥を有した化合物の電子状態予測方法。

【請求項3】 前記分子軌道法は、離散変分局所密度近似法を用いたものであることを特徴とする請求項1または2記載の構造欠陥を有した化合物の電子状態予測方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、複数種類の元素で構成され、かつ、構造欠陥を有した化合物の電子状態を、分子軌道法を用いたクラスター計算で求める構造欠陥を有した化合物の電子状態予測方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、複数種類の元素で構成され、かつ、構造欠陥を有した化合物の電子状態を、分子軌道法を用いたクラスター計算で求める構造欠陥を有した化合物の電子状態予測方法では、X線光電子分光法(XPS)や、真空紫外光電分光法(UPS)等の光電子分光法を用いて電子状態を計測するのが一般的である。また、電子状態を計算によって求める方法として、第一原理量子化学的計算手法により計算する方法がある。

【0003】 物質(化合物)を構成している電子の電子状態が分かると、物質の有するかなりの物性(例えば、化学反応、電気伝導性、磁性等)が分かるため、物質の電子状態を理解することが重要あり、特に未知物質の物性を予測する上で有益な手法である。

【0004】

来の光電子分光法を用いて電子状態を計測する方法によれば、未知物質や複雑な結晶構造に関するデータ解釈において曖昧な部分が多いため、これら未知物質や複雑な結晶構造を有する化合物の電子状態を評価することが困難であるという問題点があった。

【0005】 また、上記従来の第一原理量子化学的計算手法により計算する方法によれば、計算量が膨大であるため、単純な結晶モデルの場合には有用であるが、複雑な結晶構造の場合には、計算に時間がかかるという問題点や、十分な解釈ができないという問題点があった。

【0006】 この発明は、上記に鑑みてなされたものであって、複雑な結晶構造を有する化合物の電子状態を短時間で精度よく求めることを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】 上記の目的を達成するために、請求項1に係る構造欠陥を有した化合物の電子状態予測方法は、複数種類の元素で構成され、かつ、構造欠陥を有した化合物の電子状態を、分子軌道法を用いたクラスター計算で求める構造欠陥を有した化合物の電子状態予測方法において、前記化合物の構造欠陥部を電荷に置き換えて配置した仮定電荷と前記仮定電荷によって変化する他の構成原子の電荷との両方によって形成される静電場を取り入れた分子軌道法を用いて電子状態を計算するものである。

【0008】 また、請求項2に係る構造欠陥を有した化合物の電子状態予測方法は、複数種類の元素で構成され、かつ、構造欠陥を有した化合物の電子状態を、分子軌道法を用いたクラスター計算で求める構造欠陥を有した化合物の電子状態予測方法において、対象となる化合物の結晶構造を仮定する第1の工程と、前記仮定した結晶構造を反映するクラスターモデルを数十原子で構成する第2の工程と、前記クラスターモデル以外の部分を結晶の単位格子内でのマデルングポテンシャルを満足する点電荷で置き換えて仮想分子を作成する第3の工程と、前記第3の工程で作成した仮想分子において、配置された各点電荷が生成するマデルングポテンシャル内での仮想分子の電子状態を分子軌道法を用いて計算する第4の工程とを有するものである。

【0009】 また、請求項3に係る構造欠陥を有した化合物の電子状態予測方法は、前記分子軌道法が、離散変分局所密度近似法を用いたものである。

【0010】

【作用】 この発明に係る構造欠陥を有した化合物の電子状態予測方法(請求項1)は、化合物の構造欠陥部を電荷に置き換えて配置した仮定電荷と前記仮定電荷によって変化する他の構成原子の電荷との両方によって形成される静電場を取り入れた分子軌道法を用いて電子状態を計算することにより、化合物の電子状態が予測される。

【0011】 また、この発明の構造欠陥を有した化合物

となる化合物の結晶構造を仮定し、第2の工程で前記仮定した結晶構造を反映するクラスターモデルを数十原子で構成し、第3の工程で前記クラスターモデル以外の部分を結晶の単位格子内でのマデリングポテンシャルを満足する点電荷で置き換えて仮想分子を作成し、第4の工程で前記第3の工程で作成した仮想分子において、配置された各点電荷が生成するマデリングポテンシャル内での仮想分子の電子状態を分子軌道法を用いて計算することにより、化合物の電子状態が予測される。

【0012】また、この発明の構造欠陥を有した化合物の電子状態予測方法（請求項3）は、離散変分局所密度近似法を用いた分子軌道法で電子状態を計算することにより、短時間で精度良く電子状態が予測される。

【0013】

【実施例】以下、本発明の構造欠陥を有した化合物の電子状態予測方法について、図面を参照して詳細に説明する。

【0014】本発明の構造欠陥を有した化合物の電子状態予測方法は、化合物の構造欠陥部を電荷に置き換えて配置した仮定電荷と前記仮定電荷によって変化する他の構成原子の電荷との両方によって形成される静電場を取り入れた分子軌道法を用いて電子状態を計算することにより、化合物の電子状態を予測するものである。

【0015】図1は、本発明の構造欠陥を有した化合物の電子状態予測方法の基本的なアルゴリズムの一例を示すフローチャートである。まず、対象となる物質を選択する（S101）。ここで、対象となる物質としては、例えば、ペロブスカイト型酸化物等のように、複数種類の元素で構成され、かつ、構造欠陥を有した化合物を選択することができる。

【0016】次に、対象となる化合物の結晶構造を仮定する（S102）。

【0017】続いて、S102で仮定した結晶構造を反映するクラスターモデルを数十原子で構成する（S103）。

【0018】次に、S103で構成したクラスターモデル以外の部分を結晶の単位格子内でのマデリングポテンシャルを満足する点電荷で置き換えて仮想分子を作成する（S104）。

【0019】その後、S104で作成した仮想分子において、配置された各点電荷が生成するマデリングポテンシャル内での仮想分子の電子状態を分子軌道法を用いて計算する（S105）。このとき分子軌道法は、離散変分局所密度近似法（別名、DV-X α 法と言われる方法）を用いる。これによって化合物の電子状態が予測される。

【0020】そして、得られた電子状態から電子構造を決定し、その化合物の化学状態を評価する（S106）。

を予測することにより、複雑な結晶構造を有する化合物の電子状態を短時間で精度よく求めることが可能となる。

【0022】次に、【実施例1】、【実施例2】、【実施例3】に基づいて、さらに具体的に説明する。

【0023】【実施例1】実施例1では、対象となる物質としてペロブスカイト型酸化物の化合物を選択する。ペロブスカイト型酸化物は、触媒、誘電体、センサー、電極材料等に有望な材料であり、例えば、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ は触媒活性に優れている。 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ は、図2に示すペロブスカイト型結晶構造 ABO_3 において、 $\text{A}=\text{La}$ または Sr 、 $\text{B}=\text{Co}$ が配置された構成であり、特に、 x を増加させて、 La の代わりに Sr を置換させる割合を増加させるにつれて、その触媒活性が急激に向上する。

【0024】また、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ の電子状態をXPSで測定した例では、図3に示すように、 x の値を $0.0 \rightarrow 0.2 \rightarrow 0.4 \rightarrow 1.0$ と増加させて La を Sr に置換するに連れて酸素の電子状態が二分裂して、強度（Intensity）のピークが2つとなる。従来、この現象の要因はいろいろと考えられているが推測の域をでなかった。ただ、触媒活性の観点から見ると、 Sr の割合を増加させる方が酸素欠損が多くなり、酸素欠損を介して格子中の酸素が表面に移動しやすくなり、この酸素によって触媒作用が発現していると考えられる。この触媒作用発現機構が酸素の電子状態の二分裂に関連すると推察できる。

【0025】そこで、本発明の構造欠陥を有した化合物の電子状態予測方法を用いて、酸素原子の欠損構造を計算から考察する。ここでは、ブラウンミュラーライト型酸素欠損を表現した $\text{SrCoO}_{3-\sigma}$ モデルにおいて、 $\text{SrCoO}_{5/2}$ モデル（図4参照）、酸素欠損をより少なくした $\text{SrCoO}_{8/3}$ モデル（図5参照）、および $\text{SrCoO}_{17/6}$ モデル（図示せず）を例として説明する。

【0026】上記のモデルは、酸素欠損状態を再現できるようにするために、各々、 Sr 原子5個、 Co 原子約30個、 O 原子約70個の全部で80個前後の原子からなるクラスターモデルとする。なお、クラスターモデルをここまで大きくとらないと、酸素欠損状態は再現できない。

【0027】また、酸素欠損部は、0価、酸素は-2価、 Sr は+2価として、電気的中性条件を保つように Co の価数を調整し、これらの電荷をモデル周囲に数千点置き、結晶内の静電場ポテンシャルを計算に導入する。具体的には、 Co の価数は、 $\text{SrCoO}_{5/2}$ モデルで+3価、 $\text{SrCoO}_{8/3}$ モデルで+10/3価、 $\text{SrCoO}_{17/6}$ モデルで+11/3価とする。

【0028】ここで、 Co の電荷を調整することが重要であり、これによって妥当な計算結果、すなわち、 HO

とができる。

【0029】以上の各モデルの電子状態を分子軌道法の一つであるDV-X α 法で計算すると、計算の結果、図6に示すように、酸素1sエネルギー準位が基底状態で2eV程度分裂した。すなわち、酸素欠損が入ることで酸素の電子状態が分裂することが示唆された。なお、DV-X α 法による具体的な計算は一般的に良く知られているため、ここでは詳細な説明を省略する。

【0030】前述したように実施例1によれば、複雑な結晶構造を有する化合物の電子状態を短時間で精度よく求めることができる。

【0031】〔実施例2〕実施例2は、実施例1のSrCoO₃- σ モデルに代えて、La_{1-x}Sr_xFe_{0.5}Mn_{0.5}O₃- σ の電子状態を求めた例である。

【0032】La_{1-x}Sr_xFe_{0.5}Mn_{0.5}O₃をPdの助触媒担体として用いた自動車用触媒において実機ガス雰囲気下での評価を行うと、図7(a)、(b)に示すように、Freshの状態(耐久前の未使用状態)では活性があるが、850℃30時間の実機ガス中耐久の後、活性が極端に低下した。

【0033】一方、XPSを用いてFreshの状態および850℃30時間耐久後の電子状態を測定すると、図8に示すようになった。すなわち、La_{1-x}Sr_xFe_{0.5}Mn_{0.5}O₃の触媒活性の劣化現象はXPSのデータと対応しており、酸素1sエネルギー準位は耐久前は二山に分裂していたが、耐久後は一山化した。

【0034】そこで、実施例1のSrCoO₃- σ モデルにおいて、酸素欠損の入れ方は同様であるが、SrをLaで半々に置き換え、CoをFeとMnで半々に置き換えたLa_{1-x}Sr_xFe_{0.5}Mn_{0.5}O₃- σ のクラスターモデル(図9参照)の電子状態を実施例1と同様の方法で計算し、予測した。

【0035】図10は、実施例2のLa_{1-x}Sr_xFe_{0.5}Mn_{0.5}O₃- σ (σ の値は0、1/2、1/3、1/6)の電子状態の計算結果を示す。図示の如く、酸素1sエネルギー準位は σ の値によって二山から一山に変化している。

【0036】以上のことから、耐久後に酸素1sエネルギー準位が一山化し、触媒活性が低下したのは、酸素欠損が十分に働かなくなったためと考えられる。したがって、これを阻止するように設計すれば良いという方針が得られる。換言すれば、本発明の構造欠陥を有した化合物の電子状態予測方法を用いて電子状態を予測することにより、有効な設計指針を得ることができる。

【0037】〔実施例3〕実施例3は、実施例1のSrCoO_{8/3}モデルにおいて、結晶内の静電場ポテンシャルを計算に導入する場合に、イオン状態を想定して、酸素欠損部は-2価、酸素は-2価、Srは+2価とし、Coは+4価として設定した。計算要領は実施例1と同

ようにエネルギー準位を得ることができた。計算の結果、酸素1sエネルギー準位が基底状態で1eV程度分裂した。これは、実施例1の1/2倍であるがイオン状態でも実験結果を再現している。

【0038】上記実施例1～実施例3で明らかのように、複雑な結晶構造を有する化合物の電子状態を短時間で精度よく評価でき、さらには、目的とする化学結合状態をもった物質の探索指針を得ることができる。

【0039】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の構造欠陥を有した化合物の電子状態予測方法(請求項1)は、化合物の構造欠陥部を電荷に置き換えて配置した仮定電荷と前記仮定電荷によって変化する他の構成原子の電荷との両方によって形成される静電場を取り入れた分子軌道法を用いて電子状態を計算するため、複雑な結晶構造を有する化合物の電子状態を短時間で精度よく評価でき、さらには、目的とする化学結合状態をもった物質の探索指針を得ることができる。

【0040】また、本発明の構造欠陥を有した化合物の電子状態予測方法(請求項2)は、第1の工程で対象となる化合物の結晶構造を仮定し、第2の工程で前記仮定した結晶構造を反映するクラスターモデルを数十原子で構成し、第3の工程で前記クラスターモデル以外の部分を結晶の単位格子内でのマデリングポテンシャルを満足する点電荷で置き換えて仮想分子を作成し、第4の工程で前記第3の工程で作成した仮想分子において、配置された各点電荷が生成するマデリングポテンシャル内での仮想分子の電子状態を分子軌道法を用いて計算するため、複雑な結晶構造を有する化合物の電子状態を短時間で精度よく評価でき、さらには、目的とする化学結合状態をもった物質の探索指針を得ることができる。

【0041】また、この発明の構造欠陥を有した化合物の電子状態予測方法(請求項3)は、離散変分局所密度近似法を用いた分子軌道法で電子状態を計算するため、短時間で精度良く電子状態を予測することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の構造欠陥を有した化合物の電子状態予測方法の基本的なアルゴリズムの一例を示すフローチャートである。

【図2】実施例1で用いたABO₃型のペロブスカイト型酸化物の結晶構造を示す説明図である。

【図3】La_{1-x}Sr_xCoO₃の電子状態をXPSで測定した例を示す説明図である。

【図4】ブラウンミュラーライト型酸素欠損を表現したSrCoO_{5/2}モデルを示す説明図である。

【図5】酸素欠損をより少なくしたSrCoO_{8/3}モデルを示す説明図である。

【図6】実施例1の各モデルの電子状態を分子軌道法の一つであるDV-X α 法で計算した結果(光電子分光曲

【図 7】 実施例 2 の活性評価実験を示す説明図である。

【図 8】 実施例 2 で光電子分光によって得られたスペクトルデータである。

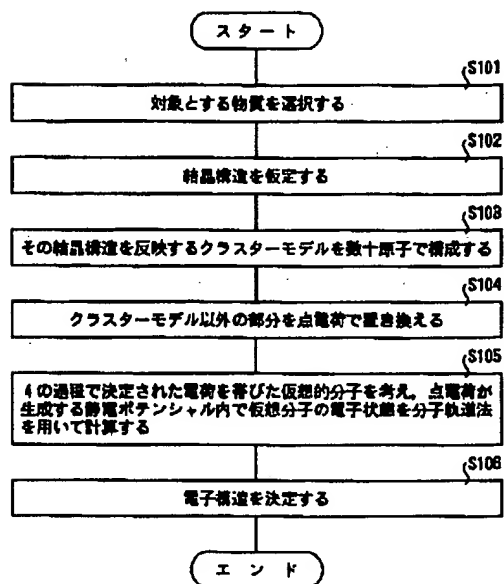
【図 9】 実施例 2 で用いたクラスターモデルを示す説明図である。

【図 10】 実施例 2 のモデルの電子状態を分子軌道法の一つである DV-X α 法で計算した結果（光電子分光曲線）を示す説明図である。

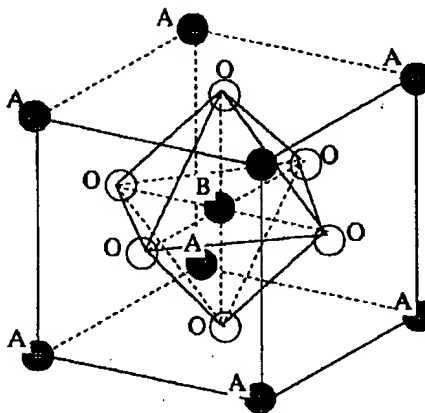
【符号の説明】

S101～S106 アルゴリズムのステップ

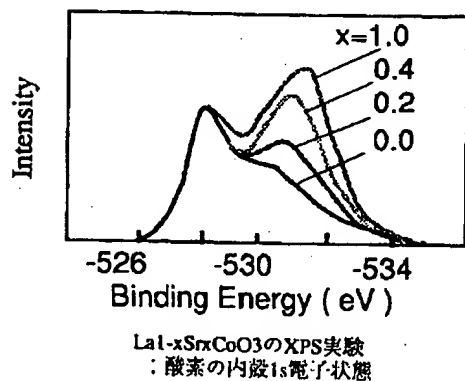
【図 1】



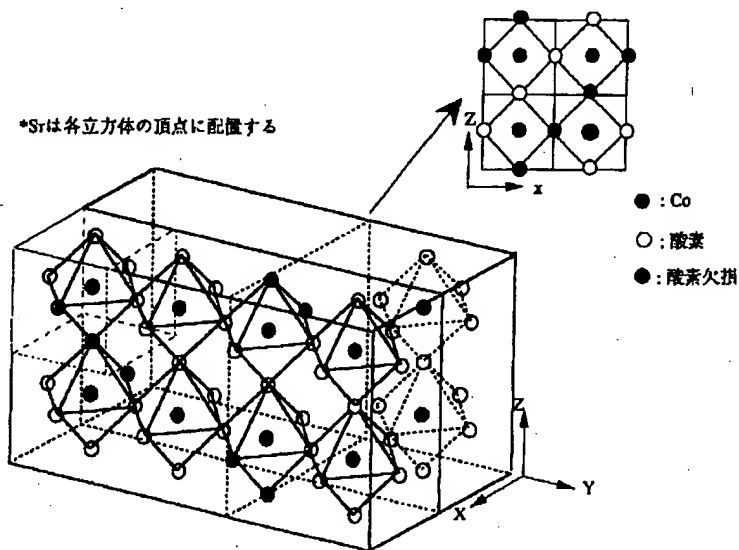
【図 2】



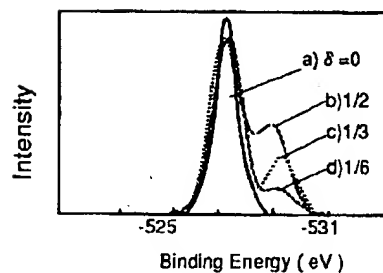
【図 3】



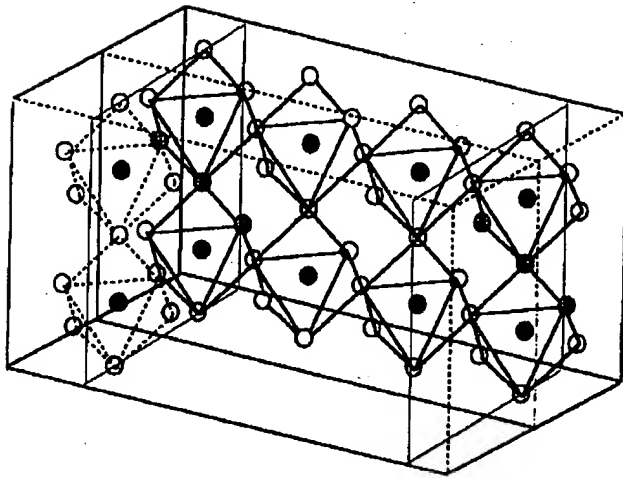
【図 4】



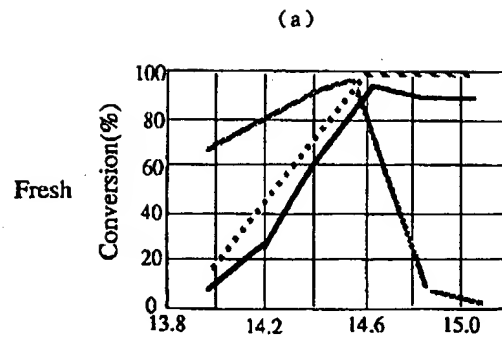
【図 6】



【図5】

SrCoO₃ クラスターモデル：Y軸方向概要図

【図7】

(b)

Graph (b) plots Conversion (%) on the y-axis (0 to 100) against Binding Energy (eV) on the x-axis (13.8 to 15.0). Two curves are shown: a solid line and a dotted line. The solid line shows a broad peak around 14.4 eV and a sharp rise to about 75% at 14.6 eV. The dotted line shows a similar trend but with a higher peak around 14.6 eV and a more gradual decline.

【図8】

XPS spectrum showing the normalized intensity $N(E)/E_{smo9 sat, SHf}$ on the y-axis (0 to 10) versus Binding Energy (eV) on the x-axis (-540 to -530). Two curves are plotted: a solid line labeled 'Fresh' and a dotted line labeled '850°C 30hr耐久'. The 'Fresh' curve has a main peak at approximately -531.5 eV and a smaller peak at -533.5 eV. The '850°C 30hr耐久' curve shows a shift in the peaks, with the main peak moving to a higher binding energy (more negative) around -532.5 eV.

La_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{0.5}Mn_{0.5}O₃ XPS実験

【図9】

*酸素欠損の導入は図4、図5と同じ方法

A 3D perspective diagram showing a cluster of atoms within a rectangular unit cell. The structure is more complex than in Figure 5, with various atoms labeled: Sr (Strontium), La (Lanthanum), Fe (Iron), Mn (Manganese), and O (Oxygen). The atoms are arranged in a way that shows the introduction of oxygen vacancies, with some sites being empty or occupied by different species.

【図 10】

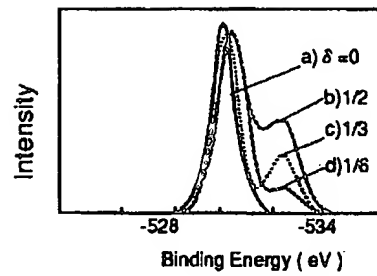


図. $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ の状態密度曲線
 : 酸素の内殻1s電子状態

フロントページの続き

(72)発明者 後藤 浩一
 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産
 自動車株式会社内

(72)発明者 山中 貢
 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産
 自動車株式会社内

(72)発明者 宗像 又男
 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産
 自動車株式会社内